

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年6月26日 (26.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/052009 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09D 11/00, B41J 2/01, B41M 5/00 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前川 俊次 (MAEKAWA, Shunji) [JP/JP]; 〒640-0421 和歌山県 那賀郡 貴志川町北196-1 紀和化学工業株式会社貴志川工場内 Wakayama (JP). 田中 裕樹 (TANAKA, Hiroki) [JP/JP]; 〒640-0421 和歌山県 那賀郡 貴志川町北196-1 紀和化学工業株式会社貴志川工場内 Wakayama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/12883
- (22) 国際出願日: 2002年12月9日 (09.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2001-384798  
2001年12月18日 (18.12.2001) JP
- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒530-6026 大阪府 大阪市 北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 紀和化学工業株式会社 (KIWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒640-8254 和歌山県 和歌山市 南田辺 丁33番地 Wakayama (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM,

[続葉有]

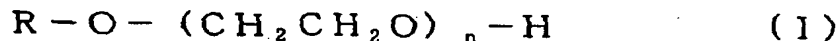
(54) Title: INK FOR INKJET RECORDING

(54) 発明の名称: インクジェット記録用インク

(57) Abstract: An ink for inkjet recording which comprises water, a water-soluble organic solvent, a water-insoluble color material, an dispersant and a compound represented by the following chemical formula (I):  $R-O-(CH_2CH_2O)_n-H$  (I) wherein R represents an alkyl having 25 to 150 carbon atoms, and n is a number of 2 to 100. The ink is excellent in the prevention of clogging of a nozzle, exhibits good dispersion stability, and can achieve stable ink jetting even during long time continuous operation or after a long time stop of operation, that is, exhibits good re-dispersion, while maintaining its performance capabilities such as good storage stability, high quality in recording images and the like.

(57) 要約:

水、水溶性有機溶媒、水不溶性色材、分散剤、及び下記化学式 (I)



(式中、Rは炭素数25～150のアルキル基を表し、nは2～100を表す。)で示される化合物を含有するインクジェット記録用インク。

保存安定性、高品位な記録画像等の性能を維持しつつ、ノズル目詰り防止性に優れ、分散安定性が良く、長時間の連続運転時や長時間休止後でも安定した吐出が得られる再分散性の良いインクジェット記録用インクを提供する。



PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特  
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## インクジェット記録用インク

## 技術分野

- 本発明は、インクジェット記録方式における、インクジェット記録用
- 5 インクに関する。より詳しくは、記録ヘッドのノズルの目詰まり防止性及びインクの保存安定性に優れた、ピエゾ型インクジェット方式に用いる水不溶性色材を色材成分として用いたインクジェット記録用インクに関する。

## 10 背景技術

- 水性のインクジェット記録用インクは、水溶性染料の溶液、または水不溶性色材を水または水溶性有機溶剤を含む水溶液に分散させた液の形態をとるのが一般的であるが、耐水性を要求される場合や、疎水性繊維をインクジェット捺染で染色する場合、または紙等の媒体にインクジェ
- 15 ット印刷を行った後、疎水性繊維または樹脂フィルム製品等に昇華転写して染色する場合などには、水不溶性染料を用いたインクジェット記録用インクが使用されている。

- これらの水不溶性色材を使用したインクジェット記録用インクの性能に要求される項目として、(1) ノズルの目詰まり防止、吐出安定性、
- 20 (2) インクの保存安定性、(3) インク吐出時の方向性、吐出量及びドットの形状が一定した高品位な記録画像、(4) インクの乾燥性、定着性(5) 高印字濃度、などが挙げられる。

インクジェット記録方式は、インクを細いノズルからインクの小滴として噴射する必要があるため、前記項目中(1)が特に重要である。特

にオンデマンド型の方式では、連続運転中でも一時的にノズルからインクの噴射が停止されるため、長時間の連続運転時に吐出不良が生じるという問題があった。

また、水不溶性色材の場合、水溶性染料を使用する場合と違って、分散安定性の劣化による沈殿物（凝集物）の生成、ノズルにおける溶媒の蒸発等が原因となり、目詰まりを起こしやすい。特に、装置の運転が長時間休止されるような状態に置かれたとき、溶媒の蒸発に伴う目詰まりが発生しやすくなる。

そこで、溶媒の蒸発を抑えるために低揮発性の溶媒や保湿剤を加えたり、蒸発により溶媒の一部を失ったとしてもインク溜めより新しく供給されたインクに触れたとき再分散できるようにするためにヒドロトロップ剤を加えることが行われている。これらの保湿剤としては、グリセリン、ポリエチレングリコール等のグリコール類があり、ヒドロトロップ剤としては、尿素、尿素類等がある。

しかしながら、これらの添加剤を使用する場合、少量の添加では効果が得られず、多量に用いるとインクの粘度の上昇、表面張力の著しい変化を生じ、さらには印刷物の乾燥性を悪くするなどの問題が生じる。

これらの問題を解決するために、例えば、JP 8-41396 Aには、水、グリセリンおよびプロピレングリコールからなる溶媒を用いることで、ノズルの目詰まり防止と、記録後の被記録媒体上での早期乾燥の双方を実現できることが開示されている。しかし、ノズルにおける乾燥状態の評価について、「ノズルを120秒以上放置しても記録が可能である」を優としているのみであり、一晩放置するというような長時間運転を休止した後の再分散性や吐出性能については、不十分であり、未解決のままであった。

また、JP 10-251579 Aには、インクの染料の溶解性を高め

ると共に湿潤剤の効果も兼ね備えたエチレングリコール低級脂肪酸エステル化合物を使用することによって、目詰まりを防止する技術が開示されているが、着色剤に水溶性染料を用いる場合は目詰まりを避けることはできても、着色剤に水不溶性染料を用いる場合には対応できなかった。

- 5      さらに、JP2000-265098Aには、溶媒の蒸発を防止する技術として、アルキル基の炭素数が14～23のポリオキシエチレンアルキルエーテル系の化合物を添加すると、気液界面で液晶構造を形成することによって溶媒の蒸発を防げることが開示されている。しかしながら、[0016]に「水溶性染料を使うことが好ましい。」とされている
- 10      ように、この場合にも水不溶性色材に適用する場合、色材の分散安定性や再分散性には問題が残る。

- 水不溶性色材用の例としては、JP10-95944Aに、顔料と保湿剤と長鎖のポリエチレンオキサイド含有分散剤を含むインク技術が開示されている。しかしこの技術によっても、顔料と分散剤からなる固形
- 15      物の析出を避けることができず、析出した固形物を洗浄するために過剰なクリーニング操作が必要であった。

- 本発明は、上記の様な従来のインクジェット記録用インクの問題点を解決し、水不溶性色材を色材成分として用いた場合においても、本来要求される保存安定性、高品位な記録画像等の性能を維持しつつ、ノズル
- 20      の目詰まり防止性に優れ、分散安定性が良く、長時間の連続運転時においても、装置の運転を長時間休止した後でも安定した吐出が得られる再分散性の良いインクジェット記録用インクを提供するものである。

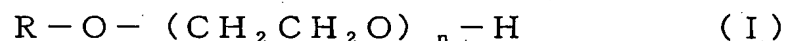
- 本発明者らは、インクジェットヘッドにおけるノズルの目詰まりの起こしにくい信頼性の優れたインク組成物について、インクが乾燥した後
- 25      でも少量の水を加えたときに凝集することなく容易に再分散する再分散性の良いインク組成物にすれば、前記目的を達成できるのではないかと

考え、鋭意検討の結果、特定の化合物を用いることで前記目的を達成することができることを見出し、本発明に至ったものである。

#### 発明の概要

- 5      すなわち、本発明のインクジェット記録用インクは、以下のものである。

(1) 水、水溶性有機溶媒、水不溶性色材、分散剤、及び下記化学式 (I)



- 10      (式中、Rは炭素数25～150のアルキル基を表し、nは2～100を表す。)で示される化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

- (2) 化学式 (I) で示される化合物が、Rが30～50のアルキル基を表し、nが10～50で表される化合物である前記 (1) 項に記載  
15      のインクジェット記録用インク。

(3) 化学式 (I) で示される化合物が、HLBが10以上の化合物である前記 (1) ～ (2) 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

- (4) 水不溶性色材が、分散染料または油溶性染料から選ばれた水不  
20      溶性色材である前記 (1) ～ (3) 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(5) 水不溶性色材が、分散染料である前記 (1) ～ (3) 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

- (6) 分散剤が、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、及  
25      び高分子系界面活性剤からなる群から選ばれた少なくとも1種である前記 (1) ～ (5) 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

(7) 化学式 (I) で示される化合物の含有量が、インク全重量に対し 0.1 ~ 8 重量% である前記 (1) ~ (6) 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

- 5 (8) 水溶性有機溶媒、水不溶性色材、分散剤、及び化学式 (I) で示される化合物の含有量が、インク全重量に対し、水溶性有機溶媒 5 ~ 50 重量%、水不溶性色材 0.5 ~ 15 重量%、分散剤 0.5 ~ 20 重量%、及び化学式 (I) で示される化合物 0.1 ~ 8 重量% である前記 (1) ~ (7) 項のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

#### 10 発明の詳細な開示

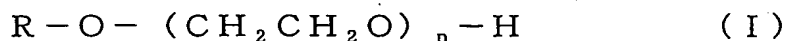
- 本発明に用いる前記化学式 (I) で表される化合物は、従来インクジェット記録用インクに使用されているポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類と異なり、アルキル基の炭素数が 25 以上である。アルキル基の炭素数の上限は、通常 150 以下である。従来の例としては天然アルコール系または合成アルコール系の化合物が市販されているが、一般的にはこれらのアルキル基の炭素数は 12 ~ 18 程度である。また、前記した JP 2000-265098 A にはアルキル基の炭素数が 14 ~ 23 のポリオキシエチレンアルキルエーテル系の化合物が記載されている。

- 20 しかし、これら炭素数 25 未満のポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類を使用しても色材として水不溶性色材を用いる場合には、再分散性の良いインク組成物は得られなかった。

- 以下に本発明をさらに詳細に説明する。本発明に用いる下記化学式 (I) で示される化合物において、R は炭素数 25 から 150 のアルキル基を表し、R の炭素数が 25 以上の化合物を用いることにより、再分散性の良いインクジェット記録用インク組成物とすることができる。ま

た、水性インク組成物への溶解性の点から、Rの炭素数が150以下のものが適している。Rの炭素数は、好ましくは炭素数30～50であり、特に炭素数30～35のアルキル基が好ましい。nは2～100であり、好ましくは10～50、特に好ましくは20～50である。また、アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であってもよいが、直鎖状アルキル基が好ましい。

HLBは、水への溶解性の点から4以上、好ましくは10以上であり、特に14～18が好ましい。



10 化学式(I)の化合物は、インクの全量に対して0.1～8重量%使用されるのが好ましく、より好ましくは0.1～6重量%で、特に0.2～4重量%が好ましい。0.1～8重量%の範囲で用いることにより、添加量が多すぎてインクの粘度が高くなりすぎる問題もなく、目的とする効果も発揮でき好ましい。

15 上記化学式(I)の化合物の例としては、米国ペトロライト社製の“ユニトックス420”(Rは炭素数31～32の直鎖状アルキル基、nは約3、HLB=4)、“ユニトックス450”(Rは炭素数31～32の直鎖状アルキル基、nは約10、HLB=10)、“ユニトックス480”(Rは炭素数31～32の直鎖状アルキル基、nは約40、HLB=16)、  
20 “ユニトックス520”(Rは炭素数38の直鎖状アルキル基、nは約3、HLB=4)、“ユニトックス550”(Rは炭素数38の直鎖状アルキル基、nが約12、HLB=10)、“ユニトックス720”(Rは炭素数48～49の直鎖状アルキル基、nが約4、HLB=4)、“ユニトックス750”(Rは炭素数48～49の直鎖状アルキル基、nが約16、HLB=10)などがある。  
25

本発明において使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、エチレ



- ングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル
- 5 エーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、等のグリコールエーテル類、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、N-メチル-2-ピロリドン、トリエタノールア
- 10 ミン等の塩基性溶媒が挙げられる。

上記水溶性有機溶剤のうち、グリセリン、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール300、400、プロピレングリコールが好ましい。特に、グリセリンは保湿剤として好ましい。

これらは、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

- 15 これら水溶性有機溶剤の含有量は、インクの粘度調整、保湿効果による目詰まり防止の点から、インクの全重量に対して5～50重量%が好ましい。より好ましくは10～45重量%で、15～40重量%が特に好ましい。

- 20 水不溶性色材としては、顔料、分散染料、油溶性染料などが挙げられる。

これら水不溶性色材の含有量は、一般的に、分散安定性を保ち、且つ必要な印字濃度が得られることから、インクの全重量に対して0.5～1.5重量%が好ましい。より好ましくは1～10重量%である。

- 25 顔料としては、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ペリノン系、ペリレン系などの有機顔料、カーボンブラックなどの無機顔料が挙げられる。

分散染料、油溶性染料としては、アゾ系、アントラキノン系、キノリン系、キノフタロン系、ニトロ系、クマリン系、スチリル系、メチン系、アゾメチン系、キサントゲン系、ペリノン系、ペリレン系、インドアニリン系、フタロシアニン系などの染料が挙げられる。

- 5      これらのうち、紙に印刷した後、昇華染色法によりポリエステル繊維やフィルム製品等を染色する場合には、分散染料および油溶性染料が好ましく、ポリエステル系繊維への直接インクジェット捺染法により染色する場合には、繊維に対して親和性が大きく染色性が良好であるなどの理由から特に分散染料が好ましく用いられる。

- 10      本発明で使用する分散剤は、水不溶性色材を水性媒体中に分散させるものであり、特に限定しないが、前記式（I）で示される化合物との組み合わせに適したものであればよく、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、高分子系界面活性剤などを使用することができる。特に、分散染料または油溶性染料の分散にはアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が好ましく、特にアニオン系界面活性剤が好ましい。顔料
- 15      の分散には高分子系活性剤が好ましく用いられる。

- アニオン性界面活性剤としては、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、リグニンスルホン酸塩類、特殊芳香族スルホン酸塩のホルマリン縮合物、クレオソート油スルホン酸塩のホルマリン縮合物、ポリオ
- 20      キシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等が挙げられる。

ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマーなどが挙げられる。

- 25      また、高分子系界面活性剤としては、ポリアクリル酸部分アルキルエステル、ポリアルキレンポリアミン、ポリアクリル酸塩、スチレンーア

クリル酸共重合物、ビニルナフタレンーマレイン酸共重合物、ポリリン酸、ポリビニルアルコール、カルボキシアルキルセルロース、ポリビニルピロリドン、メタクリル酸誘導体等が挙げられる。

5 これら分散剤の含有量は、水不溶性色材の分散安定性を良好に保つ目的から、インク的全重量に対して0.5～20重量%が好ましい。より好ましくは0.5～10重量%であり、特に好ましくは0.5～5重量%である。

本発明のインクには、その他各種添加剤を本発明の目的の達成を妨げない範囲において、必要に応じて添加することができる。例えば、表面  
10 調整剤、ヒドロトロップ剤、PH調整剤、粘度調整剤、防腐剤、防かび剤、光安定剤、キレート化剤、消泡剤、カール防止剤等である。

水不溶性色材として顔料を使用する場合には、さらに、バインダーを含んでもよい。

上記添加剤のうち、表面調整剤としては、フッ素系界面活性剤、ポリ  
15 エーテル変性成ポリジメチルシロキサン、アクリル系重合物などが挙げられるが、本発明の場合、特にポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンやアクリル系重合物が好ましい。これらの表面調整剤は、インクの表面張力を調整し、インクをインク流路系材料に濡れ易くするのに有効であるが、インク全重量に対して0.05～1重量%、好ましくは、0.  
20 1～0.5重量%の範囲で使用される。0.05重量%未満では、効果が少なくなり、1重量%を越えて使用してもほとんど効果は上がらない。

本発明のインクジェット記録用インクの調整方法に特に制限はないが、好ましくは、以下に述べる方法によって調整される。即ち、まず、

(1) 水不溶性色材、前記化学式(I)の化合物、分散剤、水、並びに、  
25 必要に応じて水溶性有機溶媒や前記添加剤を混合して攪拌し、予備分散液を調整し、次いで、

(2) 該予備分散液をサンドミル等の湿式媒体ミルで分散させ、色材分散液を得る。

(3) 該色材分散液に、水、水溶性有機溶媒、必要に応じて前記添加剤を加え濃度調整した後、濾紙等でろ過してから使用する。

- 5     上記方法において、前記化学式(I)の化合物は、微粒子化時に添加しても濃度調整時に添加してもよく、分割して添加してもよい。

また、前記化学式(I)の化合物を添加する場合、作業性の点から、あらかじめ作成した10～15重量%程度の水溶液を使用するのが好ましい。この場合には、同時に添加する水の量をその分減らせばよい。

- 10    上記方法で得られた水不溶性色材の平均粒子径は1  $\mu$ m以下が好ましく、より好ましくは0.02～0.2  $\mu$ mである。

以上、溶媒、色材、分散剤、その他の成分について例示したが、本発明はこの例に限定されるものではない。

- 以下に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明の  
15    態様はこれらに限定されるものではない。尚、下記実施例において“部”は特に断らない限り“重量部”を、また“%”は特に断らない限り“重量%”を示す。

#### [実施例1]

- レッド分散染料原体(C. I. Disperse Red 60) 20  
20    部、分散剤としてアニオン性界面活性剤の $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩(花王(株)製 デモール N) 12部、  
“ユニットックス480”(米国ペトロライト社製 化学式(I)の化合物でRが炭素数31～32の直鎖状アルキル基、nが約40、HLBが16に相当する) 5部、水123部からなる混合物に直径0.4mmのジ  
25    ルコンビーズ330部を使用して、サンドミルにて35時間微粒子化して分散液を得た。

この分散液に、“ユニトックス480”を5部、水溶性有機溶剤としてグリセリン120部、表面調整剤としてポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン（ピックケミー・ジャパン（株）製“BYK-348”）2.0部、さらに水を加え染料濃度を5%に調整したインクを作成した。染料の平均粒径は0.10  $\mu\text{m}$ であった。

〔実施例2〕

レッド分散染料原体に代えて、イエロー分散染料原体（C. I. Disperse Yellow 54）20部を使用する以外は実施例1と同様に微粒子化を行い、この分散液に、前記化学式（I）の化合物として“ユニトックス480”を25部、水溶性有機溶剤としてグリセリン300部、表面調整剤として“BYK-348”を2.5部、さらに水を加え染料濃度を2%に調整したインクを作成した。染料の平均粒径は0.12  $\mu\text{m}$ であった。

〔実施例3〕

ブルー分散染料原体（C. I. Disperse Blue 72）20部、分散剤としてアニオン性界面活性剤の特殊芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（花王（株）製“デモールSNB”）12部、前記化学式（I）の化合物として“ユニトックス480”を5部、水123部からなる混合物に直径0.4mmのジルコンビーズ330部を使用して、実施例1と同様に微粒子化を行い、この分散液に、“ユニトックス480”を15部、水溶性有機溶剤としてグリセリン180部、表面調整剤としてアクリル系重合体（ピックケミー・ジャパン（株）製“BYK-381”）を2.4部、さらに水を加え染料濃度を3.3%に調整したインクを作成した。染料の平均粒径は0.08  $\mu\text{m}$ であった。

〔実施例4〕

実施例1と同様に微粒子化して得られた分散液40部に、前記化学式

(I) の化合物として“ユニトックス480”を10部、水溶性有機溶剤としてグリセリン120部、表面調整剤として“BYK-348”を0.4部、さらに水を加え染料濃度を1.25%に調整したインクを作成した。

5      [実施例5]

レッド分散染料原体 (C. I. Disperse Red 60) 20部、分散剤としてアニオン性界面活性剤の特殊芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩 (花王(株)製“デモール SNB”) 12部、“ユニトックス480” 3部、水125部からなる混合物に直径0.4  
10 mmのジルコンビーズ330部を使用して、サンドミルにて35時間微粒子化して分散液を得た。

この分散液に、水溶性有機溶剤としてグリセリン120部、表面調整剤としてポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (ビックケミー・ジャパン(株)製“BYK-348”) 2.0部、さらに水を加え染料濃度を5%に調整したインクを作成した。染料の平均粒径は0.10  $\mu\text{m}$  であった。  
15

[実施例6]

レッド分散染料原体に代えて、イエロー分散染料原体 (C. I. Disperse Yellow 54) 20部、“ユニトックス480”を4  
20 部、水を124部使用する以外は実施例5と同様に微粒子化を行い、この分散液に、水溶性有機溶剤としてグリセリン300部、表面調整剤として“BYK-348”を2.5部、さらに水を加え染料濃度を2%に調整したインクを作成した。染料の平均粒径は0.12  $\mu\text{m}$  であった。

[実施例7]

25      実施例5と同様に微粒子化して得られた分散液40部に、前記化学式(I) の化合物として“ユニトックス480”を3.3部、水溶性有機

溶剤としてグリセリン120部、表面調整剤として“BYK-348”を0.4部、さらに水を加え染料濃度を1.25%に調整したインクを作成した。

[比較例1]

- 5 実施例1の“ユニトックス480”の代わりにアニオン性界面活性剤であるβ-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（花王（株）製“デモールN”）を同量使用した以外は実施例1と同様にインクを作成した。

[比較例2]

- 10 実施例1の“ユニトックス480”の代わりに炭素数が25未満のアルコールを原料とするノニオン性界面活性剤であるポリオキシエチレン高級アルキルエーテル（花王（株）製“エマルゲン707”）を同量使用した以外は実施例1と同様にインクを作成した。

[比較例3]

- 15 実施例1の“ユニトックス480”の代わりに天然アルコール（炭素数18以下）を原料とするノニオン性界面活性剤であるポリオキシエチレン高級アルキルエーテル（花王（株）製“エマルゲンMS-110”）を同量使用した以外は実施例1と同様にインクを作成した。

[比較例4]

- 20 実施例1の“デモールN”の代わりに“ユニトックス480”を同量使用した以外は実施例1と同様にインクを作成した。染料の粒子径は、1μm以上であった。得られたインクは、放置しておくで徐々に染料の凝集が起こり、沈殿物が生成した。したがって、分散剤を使用しない場合は、インクの保存安定性が劣るためインクジェット記録用インクとして使用できなかった。
- 25

上記実施例1～7および比較例1～3のインク組成について、水以外

の成分の割合を表 1 に示した。

【表 1】

実施例及び比較例のインク組成 (w t %)

|             | 実施例  |      |      |      |      |      |      | 比較例  |      |      |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|             | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 1    | 2    | 3    |
| Y-54        | —    | 2.0  | —    | —    | —    | 2.0  | —    | —    | —    | —    |
| R-60        | 5.0  | —    | —    | 1.25 | 5.0  | —    | 1.25 | 5.0  | 5.0  | 5.0  |
| B-72        | —    | —    | 3.3  | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| デモールN       | 3.0  | 1.2  | —    | 0.75 | —    | —    | —    | 5.5  | 3.0  | 3.0  |
| デモールSNB     | —    | —    | 2.0  | —    | 3.0  | 1.2  | 0.75 | —    | —    | —    |
| ユニトックス480   | 2.5  | 3.0  | 3.5  | 2.8  | 0.75 | 0.4  | 1.0  | —    | —    | —    |
| エマルゲン707    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 2.5  | —    |
| エマルゲンMS-110 | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 2.5  |
| グリセリン       | 30   | 30   | 30   | 30   | 30   | 30   | 30   | 30   | 30   | 30   |
| BYK-348     | 0.50 | 0.25 | —    | 0.10 | 0.50 | 0.25 | 0.10 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| BYK-381     | —    | —    | 0.40 | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |

- 5 上記実施例 1～7 および比較例 1～3 のインクについて以下の試験を行った。試験結果を表 2 に示す。

(1) 再分散性試験

- 10 インク組成物 0.5 g を時計皿 (φ 90 mm) 表面に薄く塗り広げた状態にしてから 60℃ に保温した乾燥機に入れ放置する。1 時間後、時計皿を乾燥機から取り出し、インクが乾燥状態になった周辺部分の外側から少量の水で静かに洗い流した時の状態を観察する。

評価基準：(○) 凝集することなく速やかに再分散する。(△) 一部小さな薄膜状の凝集物が認められるが、ガラス表面には付着しない。(×) かなり凝集物が認められ、ガラス表面に付着したまま残る。

- 15 (2) 連続吐出安定性試験

市販の大判インクジェット用プロッターとして (株) ミマキエンジニア



アリング製“JV2-130”（ピエゾ方式）を使用して、印字解像度720×720dpi、単色・塗りつぶし印刷、印字幅1200mmの条件で、ドット抜け等の印字不良が認められるまで連続印字を行った。

評価基準：(○) 5時間以上目詰まりなし。(△) 30分～1時間で目詰まりを生じた。(×) 30分以内に目詰まりを生じた。

(3) 長時間放置後の吐出性

上記印字条件にて30分連続運転後、そのまま48時間放置し、通常のクリーニングの後、同条件にて正常に印字ができるか再度印字テストを行った。

10 評価基準：(○) 上記インクジェット用プロッター所定のヘッドクリーニング1回で正常に印刷できた。(△) 数回クリーニングが必要。(×) さらにクリーニングしても回復しない。

【表2】

|            | 実施例 |   |   |   |   |   |   | 比較例 |   |   |
|------------|-----|---|---|---|---|---|---|-----|---|---|
|            | 1   | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1   | 2 | 3 |
| 再分散性       | ○   | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ×   | △ | △ |
| 連続吐出安定性    | ○   | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ×   | △ | △ |
| 長時間放置後の吐出性 | ○   | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ×   | △ | △ |

15

これらの試験結果から明らかなように、本発明の実施例1～7は、再分散性が良好で、連続吐出安定性及び長時間放置後の吐出性に優れていたが、式(I)の化合物を使用しないでアニオン性分散剤に置き換えた

比較例 1 は、再分散性が悪く、連続吐出安定性及び長時間放置後の吐出性も悪かった。また、ノニオン性分散剤に置き換えた比較例 2 及び 3 は、比較例 1 のアニオン性分散剤に置き換えた場合よりも少しは良くなる傾向にはあるが、本発明の実施例に比べるとかなり劣っていた。

- 5      また、分散剤を使用しないで式 (I) の化合物に置き換えた比較例 4 は、インクの保存安定性が劣るためインクジェット記録用インクとしては使用できなかった。

#### 産業上の利用可能性

- 10      本発明の水不溶性色材を色材成分として用いたインクジェット記録用インクは、本来要求される保存安定性、高品位な記録画像等の性能を維持しつつ、再分散性の良いインクが得られ、ノズルの目詰まり防止性に優れ、長時間の連続運転時においても装置の運転を長時間休止した後でも通常のクリーニングで安定した吐出が得られるという効果を有する。
- 15      従って、本発明のインクは、インクジェット記録に用いる水不溶性色材を色材成分として用いたインクとして好適である。

## 請 求 の 範 囲

1. 水、水溶性有機溶媒、水不溶性色材、分散剤、及び下記化学式 (I)



(式中、Rは炭素数25～150のアルキル基を表し、nは2～100を表す。)で示される化合物を含有するインクジェット記録用インク。

2. 化学式 (I) で示される化合物が、Rが30～50のアルキル基を表し、nが10～50で表される化合物である請求項1に記載のインクジェット記録用インク。  
10

3. 化学式 (I) で示される化合物が、HLBが10以上の化合物である請求項1～2のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

4. 水不溶性色材が、分散染料または油溶性染料から選ばれた水不溶性色材である請求項1～2のいずれかに記載のインクジェット記録用  
15 インク。

5. 水不溶性色材が、分散染料である請求項1～2のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

6. 分散剤が、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、及び高分子系界面活性剤からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1～2のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。  
20

7. 化学式 (I) で示される化合物の含有量が、インク全重量に対し0.1～8重量%である請求項1～2のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

8. 水溶性有機溶媒、水不溶性色材、分散剤、及び化学式 (I) で示される化合物の含有量が、インク全重量に対し、水溶性有機溶媒5～50重量%、水不溶性色材0.5～15重量%、分散剤0.5～20重  
25

量%、及び化学式（I）で示される化合物0.1～8重量%である請求項1～2のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12883

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09D11/00-11/20, B41J2/01-2/21, B41M5/00-5/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                           | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | JP 8-73787 A (Seiko Epson Corp.),<br>19 March, 1996 (19.03.96),<br>Examples 1, 4, 5, 9, 12<br>(Family: none) | 1-8                   |
| X         | EP 924272 A1 (E.I. Du Pont de Nemours & Co.),<br>23 June, 1999 (23.06.99),<br>Claims<br>& JP 11-263930 A     | 1-8                   |
| A         | JP 2000-265098 A (Fuji Xerox Co., Ltd.),<br>26 September, 2000 (26.09.00),<br>Claims<br>(Family: none)       | 1-8                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 February, 2003 (18.02.03)

Date of mailing of the international search report  
04 March, 2003 (04.03.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12883

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|---|--|-----------------------|
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                 | Relevant to claim No. |
| P,X   | EP 1243625 A1 (Ricoh Co., Ltd.),<br>25 September, 2002 (25.09.02),<br>Claims<br>& JP 2002-285047 A | 1-8                   |
| E,X   | JP 2003-3098 A (Ricoh Co., Ltd.),<br>08 January, 2003 (08.01.03),<br>Claims<br>(Family: none)      | 1-8                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09D11/00-11/20, B41J2/01-2/21, B41M5/00-5/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X               | JP 8-73787 A (セイコーエプソン株式会社) 1996.03.19, 実施例1, 4, 5, 9, 12 (ファミリーなし)              | 1-8              |
| X               | EP 924272 A1 (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 1999.06.23, 特許請求の範囲 & JP 11-263930 A | 1-8              |
| A               | JP 2000-265098 A (富士ゼロックス株式会社) 2000.09.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)                     | 1-8              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.02.03

国際調査報告の発送日

04.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子



4V 9356

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                  |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| PX                    | EP 1243625 A1 (株式会社リコー) 2002. 09.<br>25, 特許請求の範囲& JP 2002-285047 A | 1-8              |
| EX                    | JP 2003-3098 A (株式会社リコー) 2003. 0<br>1. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)       | 1-8              |



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ ~~BLURRED~~ OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINES~~ OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**